

Rec'd PCT/PTO 27 APR 2005
10/532767

#2

PCT/JP 03/13700

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 3 0 8 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 3 0 8 1]

RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

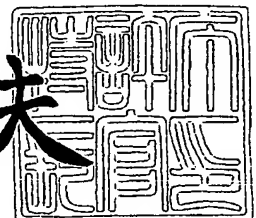
出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b).

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 9 6 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 P04851410

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A23F 3/14
A23L 1/30
A23L 2/52

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 高橋 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 板屋 枝里

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

【氏名】 小西 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000084

【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

【代表者】 有賀 三幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カテキン製剤の精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 緑茶葉から得られた非重合体カテキン類を 25～40 重量% 含有するカテキン製剤を、水と有機溶媒の混合溶媒に溶解させ、これに有機溶媒を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を 9/1～5/5 の範囲に調整して、沈殿物を生じせしめ、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から有機溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法。

【請求項 2】 精製後のカテキン製剤における (A) 非重合体カテキン類と (B) シュウ酸の含有重量比[(B) / (A)]が、0.002～0.035 である請求項 1 記載のカテキン製剤の精製方法。

【請求項 3】 有機溶媒が、親水性有機溶媒である請求項 1 又は 2 記載のカテキン製剤の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は飲料用のカテキン製剤の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カテキン類の効果としてはコレステロール上昇抑制作用や α アミラーゼ活性阻害作用などが知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照）。カテキン類のこのような生理効果を発現させるためには、成人一日あたり 4～5 杯のお茶を飲むことが必要であることからより簡便に大量のカテキン類を摂取するために、飲料にカテキン類を高濃度配合する技術が望まれていた。この方法の一つとして、カテキン製剤（例えば、特許文献 3～5 参照）などを利用して、飲料にカテキン類を配合する方法がある。

【0003】

しかしながら、このままのカテキン製剤では、溶解したカテキン類が苦味、渋味を呈するとともに、カテキン製剤に含まれるその他の成分によって、苦味、渋

味、エグ味、雑味が強すぎ、飲用に適さない。これを緩和すべく各種の甘味料などを配合することにより、飲用時の苦味、渋味を緩和する方法はあるが、この方法は甘味によるマスキング法であることから、完全な渋味や苦味の低減には限界があるとともに、エグ味や雑味の問題は解決されていなかった。

【 0 0 0 4 】

一方、高度に精製された緑茶抽出物の精製物を使用した場合、長期保存時の沈殿物の問題は回避できるものの、高濃度の非重合体カテキン類を配合した飲料においては、緑茶抽出物の精製物からくる人工的な刺すような苦味が感じられ飲用には適していなかった。

【 0 0 0 5 】

また茶系抽出液にアルコールを添加してそれにより生じた沈殿を除いた茶系アルコール飲料用濃縮液の製造方法（例えば、特許文献 6 参照。）や茶類抽出液を陽イオン交換樹脂と接触した後、その処理液にエタノールを添加して沈殿物を生ぜしめ、該沈殿物を濾別除去する茶葉タンニンの製造方法（例えば、特許文献 7 参照。）が報告されている。しかしながら特許文献 6 では、本質的に微生物の繁殖を抑制する為に茶系飲料用濃縮液中に 1 5 v / v % ~ 6 0 v / v % のエタノールを含有することが必須となっている。また特許文献 7 では、実質的にカフェインが除去された茶葉タンニン類を製造すべく、陽イオン交換樹脂で処理する工程が必須となっている。しかしながらこの方法では、茶葉タンニン類の他の飲料の旨味として重要な、カフェイン、アミノ酸類、糖類等の茶葉タンニン類以外の成分がすべて除去されてしまい、飲料用としては好ましくないものとなっている。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開昭 6 0 - 1 5 6 6 1 4 号公報

【特許文献 2】

特開平 3 - 1 3 3 9 2 8 号公報

【特許文献 3】

特開昭 5 9 - 2 1 9 3 8 4 号公報

【特許文献 4】

特開平 4-20589 号公報

【特許文献 5】

特開昭 61-130285 号公報

【特許文献 6】

特開 2002-209519 号公報

【特許文献 7】

特開平 11-228565 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、風味が改善された高濃度に非重合体カテキン類を含有する飲料の製造に有用なカテキン製剤の精製方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、緑茶葉由来のカテキン製剤の精製において、水又は水と有機溶媒の混合物に溶解させたカテキン製剤溶液に有機溶媒を加えていく比率を調節することによってカテキン製剤溶液から生成する沈殿物の量が調節でき、風味に優れたカテキン製剤が得られることを見出した。

【0009】

本発明は、緑茶葉から得られた非重合体カテキン類を 25～40 重量%含有するカテキン製剤を、水と有機溶媒の混合溶媒に溶解させ、これに有機溶媒を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を 9/1～5/5 の範囲に調整して、沈殿物を生じせしめ、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で非重合体カテキン類とは、カテキン、ガロカテキン、カテキンガラート及びガロカテキンガラートなどの非エピ体カテキン類及びエピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガラート及びエピガロカテキンガラートなどのエピ体カテキン類をあわせての総称である。

【0011】

本発明に使用するカテキン製剤は、非重合カテキン類を25～40重量%含有するカテキン製剤であり、緑茶葉から水又は有機溶媒と水の混合物で抽出されたものである。カテキン製剤には、カテキン類の他に、カフェイン、アミノ酸、有機酸などが含まれている。カテキン製剤の呈味において、アミノ酸、シュウ酸をはじめとする有機酸などの水溶性成分が重要な因子となる。より具体的には、*Camellia*属、例えば*C. sinensis*、*C. assamica*及びやぶきた種、又はそれらの雑種から得られる茶葉から製茶された茶葉から水又は水と有機溶媒の混合物によって抽出、濃縮したものが挙げられる。当該製茶された茶葉には、煎茶、番茶、玉露、てん茶、釜炒り茶などの緑茶類がある。

また市販の三井農林（株）「ポリフェノン」、伊藤園（株）「テアフラン」、太陽化学（株）「サンフェノン」などのカテキン製剤を固体のカテキン製剤として用いることもできる。

ここでいう茶抽出物の濃縮物の形態としては、固体、水溶液、スラリー状など種々のものが挙げられる。

【0012】

本発明のカテキン製剤の精製方法においては、まずカテキン製剤を水又は水と有機溶媒との混合物に溶解させる。このとき使用できる有機溶媒としてはエタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはエタノール、メタノール、アセトンの親水性有機溶媒、特に飲料へ使用をすることから有機溶剤の残留を考慮しエタノールが好ましい。

【0013】

カテキン製剤の溶解に用いる溶媒は、水と有機溶媒との混合物であるが水／有機溶媒の重量比率は9／1～5／5の間に調整を行う。この比率が5／5未満の場合、カテキン製剤の溶解性が悪くなり、液液抽出の抽出効率が低下する。

【0014】

次いで、カテキン製剤の溶液に有機溶媒を徐々に添加していくことにより、カテキン製剤溶液中に不溶成分の沈殿物を生じせしめる。ここで用いる有機溶媒としては、エタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチルがある。好ましくはエ

タノール、メタノール、アセトンの親水性有機溶媒、特に好ましくは飲料への使用することから、有機溶剤の残留を考慮しエタノールが良い。

【0015】

カテキン製剤溶液へ添加する有機溶媒の量は、不溶成分の沈殿物生成の点から、有機溶媒と水の重量比率を $9/1 \sim 5/5$ の範囲に調整することが必要であり、好ましくは $8/2 \sim 6/4$ が良い。有機溶媒/水比が $9/1$ を超えると使用する有機溶媒量が過大になり、経済的に好ましくない。また有機溶媒/水比が $5/5$ 未満の場合、沈殿物の濾過分離性が悪くなり好ましくない。

【0016】

また有機溶媒の添加方法は、必要量を $10 \sim 30$ 分程度の時間でゆっくり滴下するのが好ましく、また不溶成分の生成効率を上げるために攪拌状態で滴下するのが好ましい。水の滴下終了後は 10 分から 40 分程度の熟成時間を設けると更に好ましい。

カテキン製剤溶液への有機溶媒の添加による不溶成分の沈殿物生成の温度は特に限定されないが有機溶媒を使用する為に $0 \sim 60^\circ\text{C}$ が良く、好ましくは $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $10 \sim 40^\circ\text{C}$ が精製工程の管理上簡便であり好ましい。

【0017】

懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から有機溶媒を留去すれば、目的とするカテキン製剤が得られる。固液分離方法は通常の方法、例えば遠心分離や濾過などを使用することができる。また分離して得られた液相からの有機溶媒の留去方法は通常の方法が使用できるが、カテキン製剤の精製物への熱負荷を極力避けるために減圧蒸留が好ましい。

【0018】

本発明のカテキン製剤の精製物中の非重合体カテキン類の濃度は、 $26 \sim 50$ 重量%、更に $30 \sim 45$ 重量%、特に $30 \sim 40$ 重量%、殊更 $35 \sim 40$ 重量% が好ましい。

カテキン製剤の精製物中の非重合体カテキン類の濃度が、 26 重量%未満の場合、緑茶抽出物の精製物中に含まれる他の呈味成分の影響が出てしまい、これを配合した高濃度の非重合体カテキン類飲料は嫌味のある渋味を感じると共に、清

涼感のない飲料になってしまい好ましくない。カテキン製剤の精製物中の非重合体カテキン類の濃度が、50重量%を超える場合、カテキン製剤の精製物の非重合体カテキン類以外の旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。

【0019】

本発明のカテキン製剤の精製後の非重合体カテキン類はエピガロカテキングレート、ガロカテキングレート、エピガロカテキン及びガロカテキンからなるガロ体と、エピカテキングレート、カテキングレート、エピカテキン及びカテキンからなる非ガロ体の比率が、天然の緑茶葉の組成を維持している方が好ましい。したがって上記4種のガロ体総量は常に上記4種の非ガロ体総量を上回っているのが精製物においても天然の緑茶葉の組成を維持しているという点において好ましい。

【0020】

また、本発明の緑茶抽出物の精製物中のカテキングレート、エピカテキングレート、ガロカテキングレート及びエピガロカテキングレートからなるガレート体の全非重合体カテキン類中での割合が45重量%以上が、非重合体カテキン類の生理効果の有効性上好ましい。

【0021】

本発明の精製方法によって得られるカテキン製剤は、非重合体カテキン類(A)とシュウ酸(B)の含有重量比 $[(B)/(A)]$ が0.001~0.035、さらに0.001~0.03、特に0.0015~0.03、殊更0.015~0.01が好ましい。

カテキン製剤の精製物中のシュウ酸比率が低すぎると、旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。またカテキン製剤の精製物中のシュウ酸比率が高すぎると、カテキン製剤の濃縮物で感じられたような、嫌味のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。

【0022】

本発明のカテキン製剤の精製後のシュウ酸濃度は、0.05~1.5重量%、

更に0.05～1.0重量%、特に0.05～0.5重量%、殊更0.08～0.3重量%が好ましい。

カテキン製剤の精製後のシュウ酸濃度が、1.5重量%を超える場合、カテキン製剤の精製物中に含まれる他の呈味成分の影響により、配合した高濃度の非重合体カテキン類飲料は嫌味のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。カテキン製剤の精製後の非重合体カテキン類の濃度が、0.05重量%未満の場合、カテキン製剤の精製物の非重合カテキン類以外の旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。

【0023】

【実施例】

カテキン類の測定

カテキン製剤の精製物を蒸留水で希釈、フィルター（0.8 μ m）でろ過し、島津製作所製、高速液体クロマトグラフ（型式SCL-10AVP）を用い、オクタデシル基導入液体クロマトグラフ用バックドカラム L-カラムTM ODS（4.6mm ϕ ×250mm：財団法人 化学物質評価研究機構製）を装着し、カラム温度35℃でグラジエント法により行った。移動相A液は酢酸を0.1mol/L含有の蒸留水溶液、B液は酢酸を0.1mol/L含有のアセトニトリル溶液とし試料注入量は20 μ L、UV検出器波長は280nmの条件で行った。

【0024】

シュウ酸の測定

日本ダイオネックス社製（形式DXAQ1110）にカラム：IonPacAS4A-SC、4×250mmを装着し、サプレッサーASRS-ULTRA（ダイオネックス社製）に接続し、リサイクルモードで行った。移動相は1.8mmol/L Na_2CO_3 水溶液、1.7mmol/L NaHCO_3 水溶液を、1.0mL/minで流し、試料注入量は25 μ Lとした。検出器は電気伝導度計を使用した。

【0025】

実施例1～4、比較例1

表1に示すように液液抽出時の有機溶媒／水比を変化させることによって、生

成される不溶成分量を調整することによりカテキン製剤の精製を行った。すなわち、カテキン製剤を水とエタノールの混合溶媒に溶解した後、エタノールを添加してエタノールと水の比を表 1 記載の比に調整して沈澱物を生じさせ、固形物を濾過して除去し、次いでエタノールを減圧留去した。

【 0 0 2 6 】

【表1】

	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
	1	2	3	4	1
溶解させるポリフェノールHG ²⁾ 量	g	10	10	10	10
溶解時のエタノール量	g	60	40	30	0
溶解時の水量	g	40	60	70	100
溶解時の合計量	g	100	100	100	100
液液抽出のエタノール添加量	g	33.3	100	133.3	233.3
液液抽出時の有機溶媒/水比	-	70/30	70/30	70/30	70/30
精製後のシユウ酸/非重合体カテキン類比	-	0.0016	0.0022	0.0025	0.0377
精製後の固形分中の非重合体カテキン類濃度	重量%	37	37	37	37
精製後の固形分中の非重合体カテキン類に占めるガレート比率	重量%	56.77	56.65	56.14	56.26
非重合体カテキン類0.1重量%溶解系風味評価 ¹⁾		問題なし	問題なし	問題なし	エグ味が感じられる

【0027】

1) 精製後のカテキン製剤をイオン交換水に非重合体カテキン類濃度で0.1重量%になるように添加し、3人の味覚パネラーによって評価を実施。

2) 緑茶抽出物の濃縮物

ポリフェノンHG (東京フードテクノ製)

非重合体カテキン類含有量 33.70 重量%、シュウ酸含有量 2.03 重量%
シュウ酸/非重合体カテキン類 = 0.060

【0028】

液液抽出時のエタノール/水比を 70/30 とすることによって、精製後のシュウ酸/非重合体カテキン比は極めて低くなり、従来のカテキン類にあったエグ味が感じられなくなることがわかった。またカテキン製剤の溶解時に水 100% に溶解するよりもエタノール水溶液への溶解によって、精製効率が高くなることが判明した。

【0029】

【発明の効果】

風味が良好なカテキン高濃度含有飲料の製造に有用なカテキン製剤が得られる

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 風味の良好なカテキン高濃度含有飲料の製造に有用なカテキン製剤を得る。

【解決手段】 緑茶葉を水又は有機溶媒と水の混合物で抽出する工程によって得られた非重合体カテキン類を25～40重量%含有するカテキン製剤を、水と有機溶媒の混合物に溶解させ、これに有機溶媒を加えることにより有機溶媒と水の比率を9/1～5/5の範囲に調整し、それによって沈殿物を生じせしめ、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から有機溶媒を留去することを特徴とするカテキン製剤の精製方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 3 0 8 1
受付番号	5 0 2 0 1 6 2 4 9 8 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月28日
-------	-------------

次頁無

特願2002-313081

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社